

ILLUMINATOR FOR MICROSCOPE

Ref. 3

Publication number: JP7225342

Publication date: 1995-08-22

Inventor: SHINO TAKAYOSHI; KOBAYASHI KENJI; SHINNO MASAO

Applicant: KOWA CO

Classification:

- international: G02B21/06; G02B21/06; (IPC1-7): G02B21/06

- European:

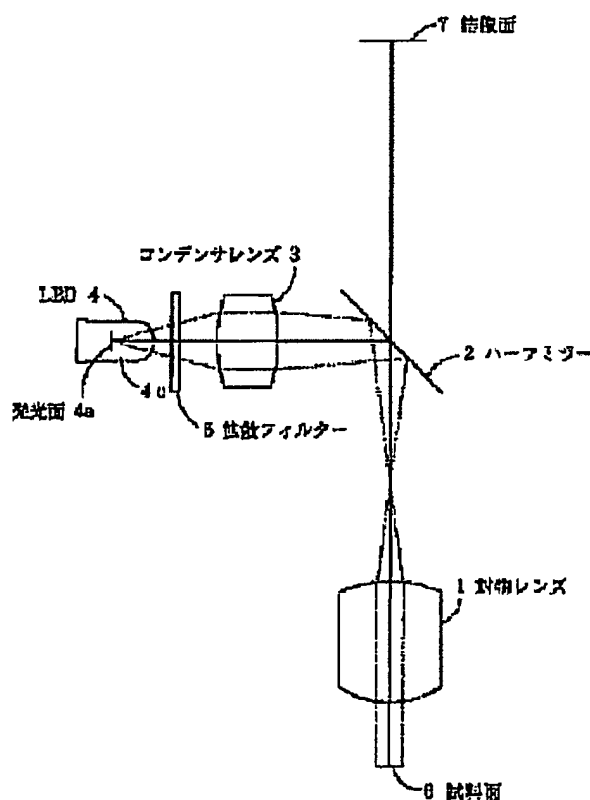
Application number: JP19940016145 19940210

Priority number(s): JP19940016145 19940210

[View INPADOC patent family](#)[View list of citing documents](#)[Report a data error here](#)

Abstract of JP7225342

PURPOSE: To make the blurred image of the minute luminescent point of a sample similar to an original blurred image in the case of illuminating light from a point light source instead of a blurred image having the shape of the light emitting surface of the light source in the defocusing state of a microscope when the sample of the minute luminescent point-like shape is observed under the dark background of the microscope, in the illuminator of a microscope using a light source of the shape of a light emitting surface other than a circle with extremely irregular luminance and almost vertically irradiating the surface of a sample with the illuminating light from the light source from the object side of the microscope. **CONSTITUTION:** The illuminating light beam from the light emitting surface 4a of an LED 4 is diffused by a diffusing filter 5, converged by a condenser lens 3, reflected by a half mirror 2 and a sample surface 6 is vertically irradiated with the beam along the optical axis of an objective lens 1. Since the illuminating beam is diffused by the diffusing filter 5, the shape of the light emitting surface having a hole is blurred as if it were illuminated by a point light source.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25342

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/22	N T R		C 0 8 G 73/22	N T R
69/00	N R B		69/00	N R B

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-235865

(22) 出願日 平成7年(1995)7月10日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 秋田 浩司

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 小林 啓人

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 芳香族複素環コポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度、耐熱性および耐溶媒性が良好であるとともに、伸びや屈曲性が改善され、有機溶媒中でゆるやかな条件でも溶解する芳香族複素環コポリマーの製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) アミノ基および/またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、(b) アミノ基および/またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物、および(c) ジカルボン酸誘導体を、有機溶媒中で反応させて前駆体コポリマーを製造し、次にこの前駆体コポリマーを加熱してオキサゾール閉環反応を起こし、もって芳香族複素環コポリマーとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) (a) アミノ基および／またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、および(b) アミノ基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物を別々に、有機溶媒中で(c) ジカルボン酸誘導体と反応させることにより2種類のオリゴマーを合成し、これら2種類のオリゴマーを有機溶媒中で反応させて前駆体ブロックコポリマーを合成するか、あるいは(a) アミノ基および／またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、(b) アミノ基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物、および(c) ジカルボン酸誘導体とを有機溶媒中で反応させることにより、前駆体ランダムコポリマーを合成し、

(i i) 上記前駆体ブロックおよび／または前駆体ランダムコポリマーを加熱してオキサゾール閉環反応を起こし、もって芳香族複素環コポリマーを製造することを特徴とする芳香族複素環コポリマーの製造方法。

【請求項2】 (a) アミノ基および／またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、および(b) アミノ基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物が、それぞれシリル化したものである請求項1記載の芳香族複素環コポリマーの製造方法。

【請求項3】 ジカルボン酸誘導体が、芳香族ジカルボン酸誘導体である請求項1または2記載の芳香族複素環コポリマーの製造方法。

【請求項4】 芳香族ジカルボン酸誘導体が、置換または無置換の、テレフタル酸ジクロライドまたはイソフタル酸ジクロライドである請求項3記載の芳香族複素環コポリマーの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1項記載の製造方法によって得られる芳香族複素環コポリマー成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、機械的性質、耐薬品性、電気的性質などに優れた剛直芳香族ポリマーであるポリベンゾビスオキサゾールのコポリマーの製造方法に関し、特に伸びや屈曲性が改善され、他のポリマーとも相溶しやすく、一般的な溶融成形も可能で、しかも高強度、高弾性のポリベンゾビスオキサゾールコポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、航空機を始めとして、自動車、各種車両などにおいて、軽量化の目的で、Ti、Alなどの軽合金のみならず、繊維強化プラスチック(FRP)などの複合材料が広く使われるようになってきている。また、これらの複合材料は、各種の構造材料としても使用されており、機械的性質に優れた複合材料の研究開発も

広く行われている。

【0003】機械的性質に優れた複合材料を得るために、母材に加える補強材料として、高強度、高弾性を有する繊維を用いることが広く行われているが、このような繊維としては、ガラスファイバーやカーボンファイバーなどが用いられている。また、ケブラー(デュボン社商品名)などのいわゆるアラミド系繊維と称される全芳香族ポリアミドなども使用されつつある。

【0004】カーボンファイバーは極めて高い弾性を示すが、ループ強度や結節強度においてケブラーなどのアラミド系繊維に劣る。一方、ケブラーなどのアラミド系繊維は、高い強度を有するが弾性率においてカーボンファイバーに劣る。そこで、カーボンファイバーの高い弾性率と、アラミド系繊維の有する強度および扱いやすさを併せ持つような新しい繊維が望まれており、その研究開発が進められている。

【0005】このような条件を満たす物質として注目を浴びているものに、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール(PBZT)やポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール(以下「ポリベンゾビスオキサゾール」という)などのヘテロ環含有芳香族ポリマーがある。これらは、弾性率の低さを防ぐ手段としてヘテロ環を導入した構造となっており、またケブラーの欠点である吸湿性などを解消している。さらに、主鎖は、剛直性を示し、より高強度で高弾性な繊維を与えることができる。

【0006】このようなチアゾール環、オキサゾール環などの複素環を繰り返し単位内に有する高分子は、剛直性が高く、また高強度、高弾性率、高耐熱性を有しており、単独でまたは他のエンジニアリングプラスチックと複合して、金属材料に代替するプラスチック材料としての使用が期待されている。

【0007】しかしながら、芳香族ポリオキサゾールをはじめとする剛直ポリマーは、その高い剛直性のために一般に溶解性に乏しく、メタンスルホン酸やクロロスルホン酸などのごく一部の強酸にしか溶解しない。また、伸びも小さく屈曲性に劣り、耐熱性で熱に対して不融性であるため、溶融成形が困難で、成形において問題があり、単体では材料として使用し難いものである。

【0008】このような欠点を解決する手段の一つとして、剛直ポリマーの一部に屈曲性を発現する部位を設け、成形性を向上させることが考えられる。さらに、剛直ポリマーの前駆体状態で成形を行うことにより、成形性、相溶性がより向上させられると考えられる。そのような例は、チアゾール環を有する特定の芳香族ポリマーに関しては既に報告されているが、オキサゾール環を芳香族ポリマーに関しては未だなされていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の課題を背景になされたもので、伸びや屈曲性が改善され、強酸を使用するような条件でなく、有機溶

媒中でゆるやかな条件でも溶解し、他のポリマーとも相溶しやすく、その結果一般的な熔融成形も可能で、分子複合材料の強化ポリマーとしても適するような芳香族複素環コポリマーの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(i) (a) アミノ基および/またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、および (b) アミノ基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物を別々に、有機溶媒中で (c) ジカルボン酸誘導体と反応させることにより2種類のオリゴマーを合成し、これら2種類のオリゴマーを有機溶媒中で反応させて前駆体ブロックコポリマーを合成するか、あるいは (a) アミノ基および/またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、(b) アミノ基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物、および (c) ジカルボン酸誘導体とを有機溶媒中で反応させることにより、前駆体ランダムコポリマーを合成し、

【0011】

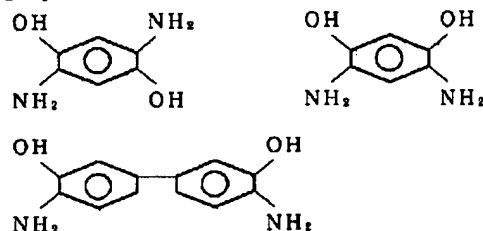
【発明の実施の形態】

(a) アミノ基および/またはヒドロキシル基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物

本発明における芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物は、芳香族残基の両側にそれぞれアミノ基、ヒドロキシル基を有する化合物であり、芳香族残基はベンゼン環に限らず2つ以上のベンゼン環が縮合した芳香族環でもよく、またビフェニルなどのように2つ以上のベンゼン環が結合したものでよい。また、両側のアミノ基およびヒドロキシル基の位置関係は、芳香族残基を中心として左右対称でも点対称でもよい。このような芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物の例としては、(化1)などが挙げられる。

【0012】

【化1】



10

【0013】なお、本発明において、芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物は、そのアミノ基および/またはヒドロキシル基の水素原子が置換されたものでよい。例えば、水素基がシリル基で置換されたシリル化物により前駆体コポリマーを製造すると、高分子量のものを高い収率で得ることができ好ましい。

20

【0014】また、上述した(a)芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物において、その芳香族残基にC1などの置換基を有したものをを用いてもよい。これらの芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物としては、特に4,6-ジアミノ-1,3-ジヒドロキシベンゼン(またはその塩)、そのシリル化物が好適に用いられる。

【0015】(b)アミノ基の水素原子を、置換または無置換した芳香族ジアミノ化合物

本発明で用いる芳香族ジアミノ化合物としては、屈曲可能な構造を有する芳香族ジアミノ化合物が好ましく、ジフェニルエーテル、ビフェニルなどの芳香族残基を有するジアミンを好適に用いることができる。芳香族ジアミノ化合物としては、具体的には(化2)で表される芳香族残基を有するものを使用することができるが、これらの芳香族ジアミノ化合物のアミノ基の水素原子は置換されたものであってもよい。特に、シリル化されたものが好ましい。(化2)中の芳香族残基のうち、ジフェニルエーテル基、トリフェニルエーテル基が好ましい。このようなジフェニルエーテル基を用いれば、得られる芳香族複素環コポリマーに十分な屈曲性を付与することができる。

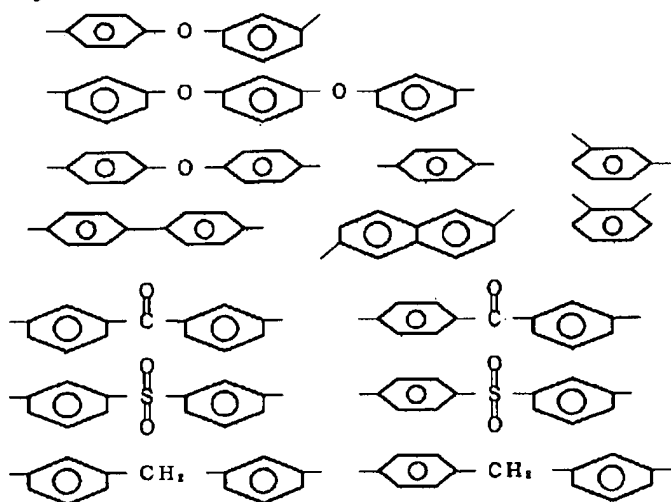
【0016】

【化2】

40

5

6

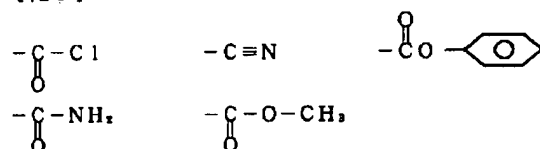


【0017】(c) ジカルボン酸誘導体

また、本発明において使用するジカルボン酸の誘導体としては、各カルボキシル基を以下の(化3)のように置換したものが挙げられる。

【0018】

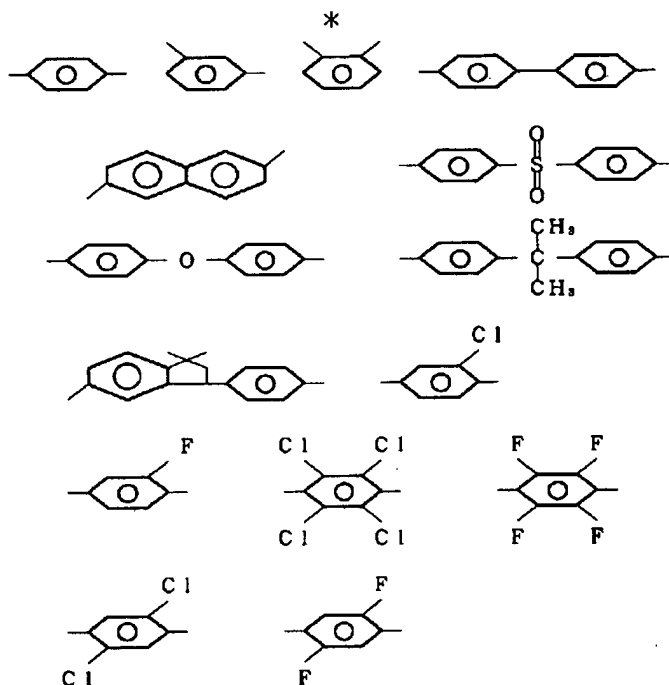
【化3】



*【0019】また、上記ジカルボン酸誘導体の残基としては、芳香族基であることが好ましく、例えば以下の(化4)のような芳香族基が使用できる。

20 【0020】

【化4】



【0021】なお、芳香族残基には、ハロゲン、および/または低級アルキル基、低級アルコキシル基、またはフェニル基などの置換基を付加し得る。このような置換

基を導入することによって、反応性、溶媒への溶解性を向上することができる。

50 【0022】このような芳香族ジカルボン酸誘導体の中

では、特にテレフタル酸ジクロリド、またはそのハロゲン置換体が好ましく、具体的にはテレフタル酸ジクロリド、2-クロロテレフタル酸ジクロリドおよび2, 5-ジクロロテレフタル酸ジクロリドなどを好適に用いることができる。なお、これらの芳香族ジカルボン酸誘導体は、単独で用いても、あるいは2種以上混合して用いてもよい。

【0023】本発明の芳香族複素環コポリマーは、上記の化合物(a)、(b)、(c)より得られる前駆体コポリマーを加熱して得られるものであるが、前駆体コポリマーはブロックコポリマーであっても、ランダムコポリマーであってもどちらでも構わない。以下に、これらの製造方法について説明する。

【0024】(1)-1前駆体ブロックコポリマー用のオリゴマーの合成

上記の(a)芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、

(b)芳香族ジアミノ化合物、および(c)ジカルボン酸誘導体を用いてポリベンゾビスオキサゾール前駆体ブロックコポリマーを合成するには、まず上述した化合物(a)、および(b)を、それぞれ別々に(c)ジカルボン酸誘導体と反応させて2種類のオリゴマーを製造する。ここで、説明を簡単にするため、化合物(a)と(c)ジカルボン酸誘導体とを反応させて得られるオリゴマーをオリゴマー(I)と呼び、化合物(b)と(c)ジカルボン酸誘導体とを反応させて得られるオリゴマーをオリゴマー(II)と呼ぶ。

【0025】オリゴマー(I)の合成について説明する。オリゴマー(I)を合成するには、まず芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物のアミノ基およびヒドロキシル基をシリル化し、化合物(a)として、このシリル化した芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物を用い、(c)ジカルボン酸誘導体と反応させるのがよい。上述したように、このように芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物のシリル化を行って前駆体を製造すると、高分子量のものを高い収率で得ることができる。

【0026】芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物のアミノ基およびヒドロキシル基をシリル化するには、芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物またはその塩、特に塩酸塩を、窒素含有シリル化剤を用いて、有機溶媒中または溶媒なしで、80~140℃で6~72時間処理する。

【0027】このようなシリル化反応に有効な窒素含有シリル化剤としては、ヘキサメチルジシラザン、N, N-ジエチルアミノトリメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)カーバメイト、N-トリメチルシリルイミダゾールなどが挙げられる。

【0028】また、シリル化反応を行う有機溶媒として、テトラヒドロフラン、四塩化炭素、N, N-ジメチルアセトアミドなどを用いることができるが、有機溶媒を省略することもできる。シリル化温度が80℃より低いと、反応性が充分でなく、一方140℃より高いとアミン塩酸塩の分解が起こり好ましくない。

【0029】上記の条件でシリル化芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物を製造したならば、次にこのシリル化芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物とジカルボン酸誘導体とを反応させて、オリゴマー(I)を製造する。シリル化芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物とジカルボン酸誘導体との反応は、有機溶媒中、実質的に無水、無酸素の条件下、乾燥窒素またはアルゴンガス下で、使用する溶媒により多少異なるが、-20~100℃にて30分~2時間行えばよい。反応温度が、-20℃未満であると反応性が充分でなく、一方100℃を超えると上記反応物の酸化などが起こる恐れがある。好ましくは、反応温度を-10~30℃とする。

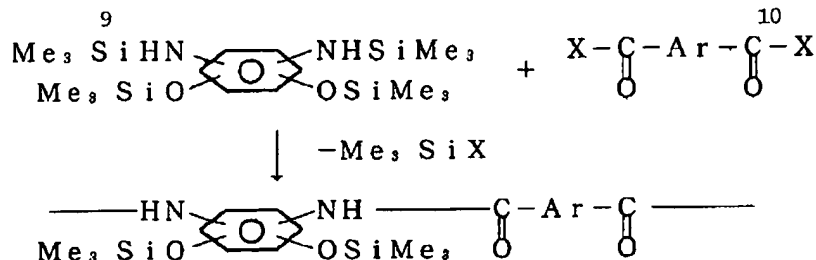
【0030】化合物(a)のモル量と(c)ジカルボン酸誘導体のモル量とは基本的には等量とするが、化合物(a)に対し(c)ジカルボン酸誘導体のモル量を適宜増減するのがよい。この(c)ジカルボン酸誘導体の量の調節については、後述する。また、有機溶媒中における化合物(a)と(c)ジカルボン酸誘導体の合計量の濃度は0.5~5.0モル/リットル程度とするのがよい。濃度が5.0モル/リットルを超えると、各成分の溶解が難しくなり好ましくない。

【0031】有機溶媒としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒、ピリジンなどの芳香族アミン系溶媒、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホンなどのイオウ系溶媒、ベンゼン、トルエン、アニソール、ジフェニルエーテル、ニトロベンゼン、ベンゾニトリルなどのベンゼン系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、トリクロロエタン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などの中性溶媒(aprotic solvent)を挙げることができる。

【0032】化合物(a)と(c)ジカルボン酸誘導体との重合反応は、以下の(化5)のとおり進行するものと考えられる。なお、下記の反応式において、シリル化芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物としては、ジアミノジヒドロキシベンゼンをシリル化したものを用いている。

【0033】

【化5】



【0034】（ただし、式中、Arは芳香族残基、Xはハロゲン、Meはメチル基を表す。）

オリゴマー（I I）の合成も、上述したオリゴマー（I）の合成と同様にし、化合物（b）として芳香族ジアミノ化合物をシリル化したものを用い、これをジカルボン酸誘導体と反応させて行うことができる。オリゴマー（I I）の合成の場合も、（c）ジカルボン酸誘導体の量は基本的には化合物（b）のモル量と等量とするが、オリゴマー（I）の合成時の（c）ジカルボン酸誘導体の量の調節に合わせて、オリゴマー（I I）の合成における（c）ジカルボン酸誘導体の量も調節するのがよい。これについては後述する。

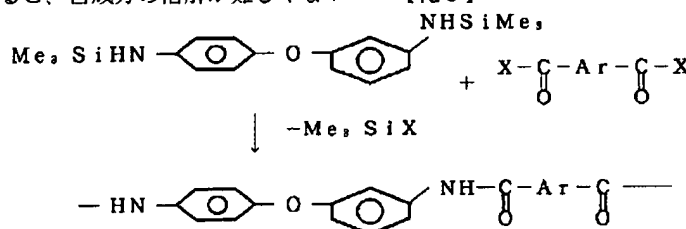
【0035】有機溶媒中における化合物（b）および（c）ジカルボン酸誘導体の合計量の濃度は0.5～5.0モル／リットル程度とするのがよい。濃度が5.0モル／リットルを超えると、各成分の溶解が難しくな*

り好ましくない。また、重合反応は、 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ にて30分～2時間行えばよい。反応温度が -20°C 未満であると、反応性が充分でなく、一方 100°C を超えると上記反応物の酸化などが起こるおそれがある。好ましくは、反応温度を $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ とする。なお、オリゴマー（I I）の合成に用いる有機溶媒としては、上述のオリゴマー（I）の合成に用いたものと同様のものが挙げられる。

【0036】化合物（b）と（c）ジカルボン酸誘導体との重合反応は、以下の（化6）のとおり進行するものと考えられる。なお、下記の反応式において、（b）シリル化芳香族ジアミノ化合物としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルをシリル化したものを用いている。

【0037】

【化6】



【0038】（ただし、式中、Arは芳香族残基、Xはハロゲン、Meはメチル基を表す。）

次に、オリゴマー（I）およびオリゴマー（I I）の合成における（c）ジカルボン酸誘導体の量の調節について説明する。それぞれのオリゴマーの合成においては、化合物（a）または化合物（b）のモル量と（c）ジカルボン酸誘導体のモル量は基本的には等量とする。しかしながら、以下の理由、すなわち

①オリゴマー（I）と、オリゴマー（I I）とが良好に反応できるように、オリゴマー（I）、オリゴマー（I I）のうちの一方における末端を ---COCl とし、他方のオリゴマーの末端を ---NH_2 とするため、および
②オリゴマー（I）あるいは（I I）の分子量を適切なものとするために、化合物（a）あるいは化合物（b）に対して（c）ジカルボン酸誘導体のモル量を適宜増減するのがよい。

【0039】本発明者らの研究によれば、後述する前駆体コポリマーの製造において、オリゴマー（I）を比較的多く用いる場合には（すなわち、最終的に得られる芳香族複素環ブロックコポリマー中にオキサゾール環を有

する剛直部位を多く導入する場合には）、オリゴマー（I）の合成における（c）ジカルボン酸誘導体の量を化合物（a）のモル数より多少多めにするのがよい。一方、前駆体コポリマーの製造において、オリゴマー（I）の量をオリゴマー（I I）の量より少なくする場合には、すなわち最終的に得られる芳香族複素環ブロックコポリマー中にオリゴマー（I）の合成における（c）ジカルボン酸誘導体の量を化合物（a）のモル数より僅かに少なめにするのがよい。ただし、一方のオリゴマーの合成において（c）ジカルボン酸誘導体の量を少々減じた場合には、その減じた分だけ、他方のオリゴマーの合成において（c）ジカルボン酸誘導体の量を増やす。

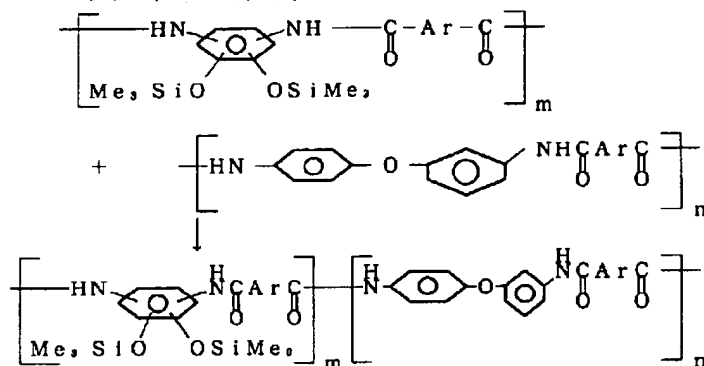
【0040】（1）-2前駆体ブロックコポリマーの製造

上述した方法により得られたオリゴマー（I）とオリゴマー（I I）とを有機溶媒中で反応させ、前駆体ブロックコポリマーを合成する。有機溶媒としては、上記のオリゴマー（I）あるいは（I I）の合成で用いたものを使用することができる。

【0041】具体的には、オリゴマー（I）を溶解した有機溶媒とオリゴマー（II）を溶解した有機溶媒を混合し、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ で2～8時間攪拌して前駆体ブロックコポリマーを合成する。 -20°C 未満では、重合が進まず、一方 250°C を超える温度とすると、オキサゾール閉環反応が進行してしまう。

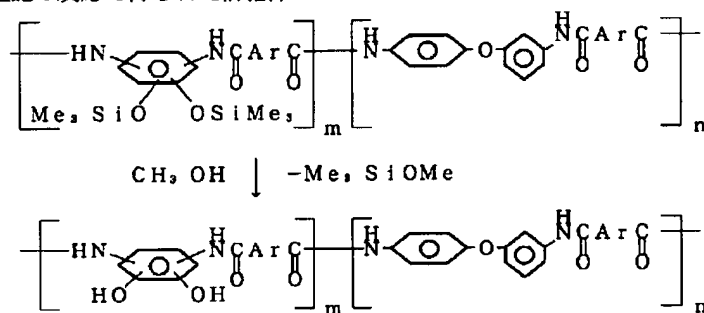
【0042】以上の条件で重合反応を行うことにより、オキサゾール閉環反応を起こすことなく、大きな重合度を有する芳香族複素環ブロックコポリマー前駆体が得られる。得られる複素環ブロックコポリマー前駆体の固有

粘度 η_{inh} （N-メチルピロリドン、 30°C ）は、*



【0045】なお、mおよびnは、重合度を示している。また、m:nは、0.01:～99.99～99.99:0.01の範囲をとることができる。

【0046】得られた芳香族複素環ブロックコポリマー前駆体は、公知の方法により洗浄および乾燥することができる。本発明において、化合物（a）としてシリル化合物を用いた場合には、上記の反応で得られた前駆体プロ※



【0048】（2）前駆体ランダムコポリマーの製造
次に、前駆体コポリマーのうち、ランダムコポリマーの製造方法について説明する。ランダムコポリマーを製造する場合は、化合物（a）、（b）および（c）を所望の配合比で有機溶媒に溶解し、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ で2～12時間攪拌して、この3者を共重合する。好ましくは、化合物（a）と化合物（b）との均一溶液をまず調製し、これに（c）ジカルボン酸誘導体を加える。また、重合温度は -20°C 未満では、重合が進まず、一方 250°C を超す温度とすると、オキサゾール閉環反応が進行してしまう。

*0.3～1.8程度である。

【0043】オリゴマー（I）とオリゴマー（II）との重合反応は、以下の（化7）のとおり進行し、芳香族複素環ブロックコポリマー前駆体が得られる。ここで、オリゴマー（I）として先に（化5）で示した反応により得られたものを用い、オリゴマー（II）としては（化6）で示したものを用いているが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0044】

【化7】

※ックコポリマーをメチルアルコールなどのアルコール中で数時間攪拌し、アルコール洗浄を繰り返すことにより、下記の反応式（化8）に例示するように脱シリル化反応処理を施す。

【0047】

【化8】

【0049】以上の条件で重合反応を行うことにより、オキサゾール閉環反応を起こすことなく、大きな重合度を有する芳香族複素環ランダムコポリマー前駆体が得られる。得られる複素環ブロックコポリマー前駆体の固有粘度 η_{inh} （N-メチルピロリドン、 30°C ）は、0.3～1.7程度である。

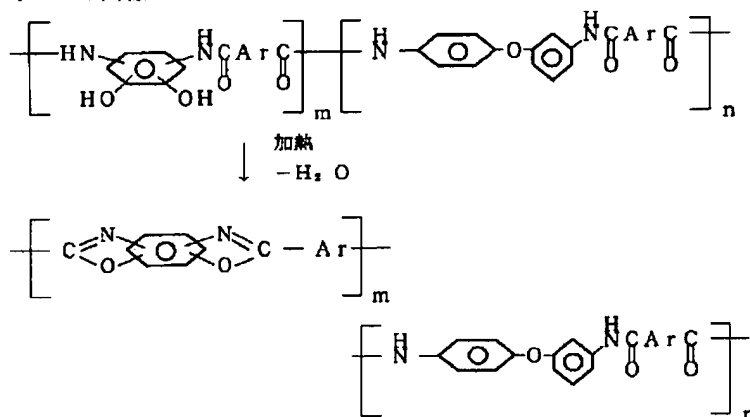
【0050】有機溶媒を用いた溶液中の化合物（a）と化合物（b）の量の比は、最終的に得られる芳香族複素環ランダムコポリマーにおいて、剛直鎖部位に変化する部分と柔軟な鎖部分となる部分との比率〔すなわち、上記した（化7）におけるmとnの比〕となるが、芳香族

13

複素環ランダムコポリマーの使用目的に合わせて、化合物(a)と化合物(b)の量を適宜決定する。本発明においては、ブロックコポリマーの場合と同様に、 $m:n$ は0.01:~99.99~99.99:0.01の範囲をとることができる。

【0051】また、(c)ジカルボン酸誘導体の量は、化合物(a)と化合物(b)の合計モル量と等量以上とする。また、有機溶媒中における化合物(a)、化合物(b)および化合物(c)の合計量の濃度は0.5~5.0モル/リットル程度とするのがよい。濃度が5.0モル/リットルを超す濃度となると、各成分の溶解が難しくなり好ましくない。

【0052】有機溶媒としては、ブロックコポリマーの製造の際に用いられるものと同様のものが挙げられる。得られる芳香族複素環ランダムコポリマー前駆体は、公知の方法により洗浄および乾燥することができる。また、化合物(a)、(b)としてシリル化物を用いた場合には、ブロックコポリマーと同様にメチルアルコール*



【0056】このような閉環反応は、公知の方法で洗浄、乾燥して得られた前駆体コポリマー凝固粉を金型に充填し、金型ホットプレス法により成形と同時に行うことができる。また、凝固粉とせず、繊維状、フィルム状として前駆体コポリマーを取り出し、これを加熱してもよいし、得られた前駆体コポリマー凝固粉を有機溶媒に溶解した溶液をキャスト法によりフィルムにしたり、紡糸したりしたのち、これらを乾燥させたものを加熱して行ってもよい。このようにして、芳香族複素環コポリマー成形品が得られる。

【0057】従って、前駆体コポリマーは、用いる溶媒に良好な溶解度を有することが必要であるが、本発明のコポリマーは分子鎖中の一部に屈曲性を発現する部位を設けてあり溶解度が大きく、さらに化合物(b)成分からなる部分を有機溶媒に対して高い親和性を有するように設定することができるので、有機溶媒への溶解性はさらに大きくなる。

【0058】なお、分子複合材のマトリックスポリマーとして用いることのできるものとしては、ポリアミド、

14

*などのアルコール中で数時間攪拌し、アルコール洗浄を繰り返すことにより、脱シリル化反応処理を施す。

【0053】(3)前駆体コポリマーの閉環反応

前駆体コポリマーの閉環反応は、250~400℃の加熱により行う。なお、250℃未満の加熱では、オキサゾール環の形成が見られない。一方、400℃を超える加熱を行うと、ポリオキサゾールが熱分解を開始するので好ましくなく、380℃を上限とするのが望ましい。加熱は、一定の加熱温度によるものだけでなく、段階的に温度を変える加熱プログラムによるものでもよい。

【0054】前駆体コポリマーを上記のように加熱すると、オキサゾール閉環反応が起こり、芳香族複素環コポリマーが得られる。前駆体として上記した(化8)に示す反応式で得られたものを用いれば、下記(化9)の構造式の芳香族複素環コポリマーを得ることができる。

【0055】

【化9】

ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。本発明の芳香族複素環コポリマーの溶液は、液晶性が大きく、前駆体を溶解している有機溶媒から容易に前駆体を紡糸することができる。従って、本発明の方法を用いれば、フィルム状のもののみならず、オキサゾール環を有する芳香族複素環コポリマーの繊維を製造することも容易である。

【0059】

【作用】芳香族ポリオキサゾールは、その高い剛直性のために一般に溶解性に乏しく、伸びも小さく屈曲性に劣り、耐熱性で熱に対して不融性であるため成形において問題がある。本発明では、このような欠点を解決する手段として、剛直ポリマーである芳香族複素環コポリマーの分子鎖中の一部に芳香族ポリアミドからなる屈曲性を発現する部位を設け、成形性を向上させたものである。

【0060】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

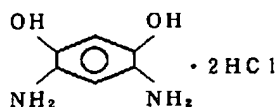
実施例1

(1) モノマー合成

i) 下記(化10)の式で示される4,6-ジアミノレゾルシン2塩酸塩50g(0.357モル)をアルゴン雰囲気にて、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン123ml(0.58モル)に混合した。130℃で6時間還流し、反応させた。その後、減圧蒸留を行い、10 Torrにてオイルバス温度200~210℃の留分を得た。このようにして、下記(化11)で示されるモノマーAを得た。収率は、60%であった。

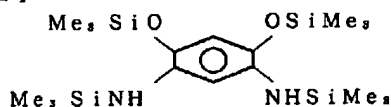
【0061】

【化10】

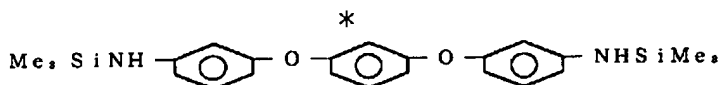


【0062】

【化11】



20



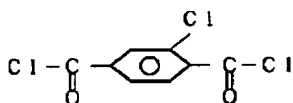
*

【0066】(2) オリゴマー (I) およびオリゴマー (II) の合成

i) 上記のようにして得られたモノマーA 5.24g(8ミリモル)をアルゴン気流中にてNMP 8mlに溶解させた。氷冷しながら下記の式(化14)で示される塩化テレフタロイルジクロリド2.28g(9.6ミリモル)を加え、30分間攪拌し、オリゴマー (I) を得た。

【0067】

【化14】



【0068】ii) 上記のようにして得られたモノマーB 3.51g(12ミリモル)をアルゴン気流中にてNMP 17mlに溶解させた。氷冷しながら(化14)で示される塩化テレフタロイルジクロリド2.47g(10.4ミリモル)を加え、30分間攪拌し、オリゴマー (II) を得た。

【0069】(3) 芳香族複素環ブロックコポリマー前駆体の合成

ii) で得られたオリゴマー (II) の溶液をi) で得られたオリゴマー (I) の溶液に加え、0℃~室温で6~8時間攪拌した。内容物をエタノール中に注いで凝固させ、得られた凝固物を80℃で真空乾燥させた。収率

*【0063】ii) 下記(化12)で示される1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン14.6g(0.05モル)をアルゴン雰囲気にて、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン50ml(0.24モル)に混合した。130℃で6時間還流し、反応させた。その後、減圧蒸留を行い、10 Torrにてオイルバス温度200℃の留分を得た。このようにして、下記(化13)で示されるモノマーBを得た。収率は、65%であった。

【0064】

【化12】



【0065】

【化13】

は、99%であった。また、このポリマーの固有粘度 $[\eta]_{inh}$ は、0.42であった。なお、固有粘度の測定は、NMP中でポリマーの濃度を0.5g/dlとし、ウベローデ法により行った。

【0070】(4) 芳香族複素環ブロックコポリマーへの閉環反応

ポリマーをNMPに20重量%になるように溶解させ、室温で1週間攪拌した。この溶液をスプレーにてエタノール中に吹き込み、急速凝固粉を得た。この凝固粉をメタノール/水(重量比=1:1)混合溶液中で2時間攪拌し、脱シリル化したのち、100℃で真空乾燥した。これを図1に示す金型に充填し、金型ホットプレス法により圧力100kgf/cm²で15×15×2t(mm)の平板成形品を得た。なお、成形作業はアルゴン雰囲気グローブボックス中にて行った。また、加熱は図2に示す加熱プログラムによって行った。得られた成形品の曲げ弾性率は655kgf/mm²、強度は4.7kgf/mm²であった。

【0071】比較例1

実施例1の上記(化12)で示される1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼンと(化14)で示される塩化テレフタロイルジクロリドを、アルゴン気流中、NMPに等モル、濃度1.6モル/リットルになるように溶解し、0℃~室温で6時間攪拌してポリアミドを重ねた。このポリマーの固有粘度 $[\eta]_{inh}$ は、0.60であった。なお、固有粘度の測定は、NMP中でポリ

30

40

50

マーの濃度を0.5 g/dlとし、ウペローデ法により行った。

【0072】このポリマーを金型ホットプレス法により、図3に示す加熱プログラムにて、100 kgf/cm²で50×15×2 t (mm)の平板成形品を得た。得られた成形品の曲げ弾性率は405 kgf/mm²、強度は11.2 kgf/mm²であった。

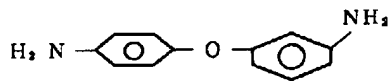
【0073】実施例2

(1) モノマー合成

下記の式(化15)で示される3,4'-ジアミノジフェニルエーテル10 g (0.05モル)をアルゴン雰囲気にて、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラン50 ml (0.24モル)に混合した。130℃で6時間還流し、反応させた。その後、減圧蒸留を行い、10 Torrにてオイルバス温度200℃の留分を得た。このようにして下記の式(化16)で示されるモノマーCを得た。収率は70%であった。

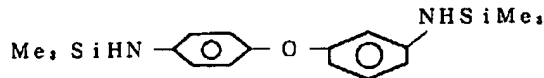
【0074】

【化15】



【0075】

【化16】



【0076】(2) 芳香族複素環ランダムコポリマー前駆体の合成

上記のようにして得られた実施例1でのモノマーA3.43 g (8ミリモル)とモノマーC3.51 g (12ミリモル)をアルゴン雰囲気下、NMP 20 mlに溶解させた。これを氷冷しながら攪拌しつつ、上記(化14)で示される塩化テレフタロイルジクロリド4.75 g (20ミリモル)を加え、0℃～室温で6時間攪拌し、ランダムコポリマーを得た。

【0077】これをエタノール中に注いで凝固させた。得られた凝固物をメタノール/水(重量比=1:1)混合溶液中で2時間還流し、脱シリル化した。これを10*

*0℃で真空乾燥した。このポリマーの固有粘度[η]_{inh}は、0.82であった。なお、固有粘度の測定は、NMP中でポリマーの濃度を0.5 g/dlとし、ウペローデ法により行った。

【0078】(3) 芳香族複素環ランダムコポリマーへの閉環反応

上記の前駆体コポリマーをDMSOに20重量%になるように溶解させ、この溶液をガラス板上にキャストした。これを80℃のホットプレート上に置き、溶媒を乾燥させ、均一なフィルムを得た。このフィルムを真空中350℃で30分熱処理し、ポリオキサゾールを閉環させた。

【0079】このようにして得られたフィルムの引張弾性率は509 kgf/mm²、強度は3.6 kgf/mm²であった。なお、ポリオキサゾール閉環前、すなわち加熱前の前駆体コポリマーから得られたフィルムの引張弾性率は219 kgf/mm²、強度は4.6 kgf/mm²であった。

【0080】

20 【発明の効果】本発明の方法により得られる芳香族ポリオキサゾールは、剛直ポリマーである芳香族複素環ポリマーの分子鎖中の一部に芳香族ポリアミドからなる屈曲性を発現する部位が設けてあり、これにより、成形性を向上させることができる。本発明により、機械的強度、耐熱性および耐溶媒性が良好であるとともに、伸びや屈曲性が改善され、一般的な熔融成形も可能な芳香族複素環コポリマーを容易に製造することができる。

【0081】本発明による芳香族複素環コポリマーは、単独で自動車部品、航空機部品、宇宙機器などの高強度高耐熱性エンジニアリングプラスチック材料に幅広く利用することができる。

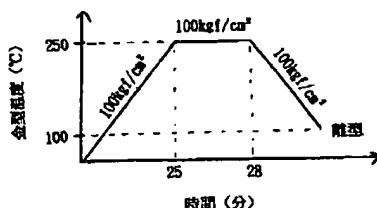
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いられる金型の構成図で、(a)は組み立て構成図、(b)は分解構成図である。

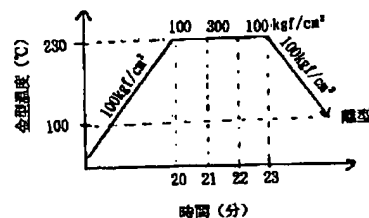
【図2】実施例1で用いられる加熱プログラムのグラフである。

【図3】比較例1で用いられる加熱プログラムのグラフである。

【図2】



【図3】



【図1】

